

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-207100

(43)Date of publication of application : 08.08.1995

(51)Int.Cl.

C08L 33/12

C08K 5/12

(21)Application number : 06-000430

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

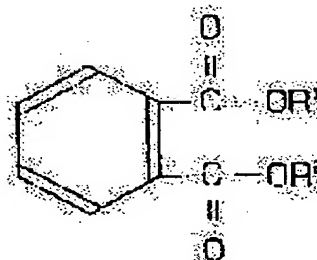
(22)Date of filing : 07.01.1994

(72)Inventor : ANDO SUMIO

**(54) ACRYLIC RESIN PLASTISOL COMPOSITION****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To provide an acrylic resin compsn. which can offer excellent viscosity stability of a plastisol, good moldability, and excellent compatibility of a resin with a plasticizer and, even after heat melting, is free from bleeding of the plasticizer by incorporating a particular plasticizer to a particular acrylic resin.

**CONSTITUTION:** A plasticizer comprising a phthalic ester of the formula (wherein R1 represents a C1 to C6 alkyl (R3O)nR4 wherein R3 represents a C2 to C4 alkylene, R4 represents a C1 to C4 alkyl and n is 1 to 4; and R2 represents cyclohexyl or a C1 to C3 alkyl-substituted cyclohexyl) is incorporated into a homopolymer or a copolymer of methyl (meth)acrylate to prepare an acrylic resin plastisol compsn. The compsn. can offer excellent viscosity stability of a plastisol, good moldability, and excellent compatibility of a resin with a plasticizer and, even after heat melting, is free from bleeding of the plasticizer. This compsn. can be molded into a product like a vinyl chloride resin plastisol.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-207100

(43) 公開日 平成7年(1995)8月8日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 33/12	L H W			
C 0 8 K 5/12				

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-430

(22) 出願日 平成6年(1994)1月7日

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 安藤 純雄

大阪府和泉市青葉台80-2

(54) 【発明の名称】 アクリル樹脂系プラスチック組成物

(57) 【要約】

【構成】 メチル(メタ)アクリレートのホモポリマーまたはコポリマーと可塑剤とからなるアクリル樹脂系プラスチック組成物であって、可塑剤が特定のフタル酸混基エステル(例、フタル酸-n-ブチル-メチルシクロヘキシル、フタル酸-ブトキシエチル-シクロヘキシル)からなる。

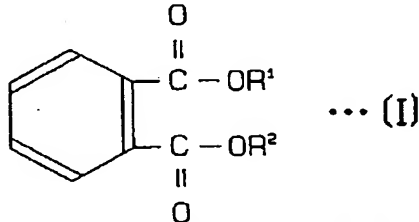
【効果】 プラスチックの粘度安定性が優れ、成形加工が容易にでき、可塑剤とアクリル樹脂の相溶性が優れ、加熱溶融した後も可塑剤のブリード等のないアクリル樹脂系プラスチック組成物となり、塩化ビニル樹脂系プラスチック組成物と同様に成形、加工できる。

BEST AVAILABLE COPY

〔特許請求の範囲〕

〔請求項1〕 メチル（メタ）アクリレートのホモポリマーまたはコポリマーと、可塑剤とからなるアクリル樹脂系プラスチゾル組成物であって、可塑剤が下記の一般式〔I〕で表されるフタル酸エステル

〔化1〕



〔式中、R¹ は炭素数1～6のアルキル基または－（R¹ O）。R¹（R² は炭素数2～4のアルキレン基、R¹ は炭素数1～4のアルキル基、nは1～4の整数）、R² はシクロヘキシル基または炭素数1～3のアルキル置換シクロヘキシル基〕であることを特徴とするアクリル樹脂系プラスチゾル組成物。

〔発明の詳細な説明〕

〔0001〕

〔産業上の利用分野〕本発明は、塩化ビニル樹脂系プラスチゾル組成物に代わり、スプレッドコーティング、ディップ成形、スラッシュ成形、スプレー塗装などの成形、加工法で、壁装材、床材、人形、玩具、自動車アンダーコーティング等の分野で広く利用されるアクリル樹脂系プラスチゾル組成物に関する。

〔0002〕

〔従来の技術〕従来、塩化ビニル樹脂系プラスチゾル組成物は、壁装材、床材、人形、玩具、自動車アンダーコーティング、塩ビ塗装鋼板等の分野で広く使用されているが、近年、環境問題から他の樹脂への転換が求められてきている。このため、アクリル系樹脂粉末に可塑剤を配合し、さらに必要に応じて、充填剤その他の添加剤を配合してプラスチゾルとして成形、加工する方法が提案されてきた（特公昭58-22043号公報、特公昭63-66861号公報、特公平4-24378号公報）。プラスチゾルに配合する可塑剤としては、フタル酸エステル、燐酸エステル、セバシン酸エステル、エポキシ化エステル、ポリエステルなど（特公昭58-22043号公報、特公昭63-66861号公報）、ベンジロクチルフタレート（特公平4-24378号公報）などが提案されてきた。

〔0003〕しかしながら、上記提案のフタル酸エステルでは、結合アルキル基の炭素数が6以下のもの（例えば、フタル酸ジブチル（DBP））では、初期粘度が低く、アクリル樹脂との相溶性は良いが、粘度安定性が極めて悪く、プラスチゾル調製後1～2日後には固化してしまい、プラスチゾルとして成形、加工ができなくなり、また、結合アルキル基の炭素数が7以上のフタル酸

ジエステルは、粘度安定性は、比較的良いがアクリル樹脂との相溶性が極めて悪く、必要性能を得るのに十分な量を配合できない。

〔0004〕また、燐酸エステルでは、トリアルキルエステルは、結合アルキル基の炭素数が小さいトリアルキルエステルは初期粘度低く、アクリル樹脂との相溶性は良いが、粘度安定性が極めて悪く、結合アルキル基の炭素数が大きくなると、粘度安定性は、比較的良いがアクリル樹脂との相溶性が極めて悪く、必要性能を得るのに十分な量を配合できないことが分かった。

〔0005〕その他の有機酸エステルにおいても、結合アルキル基の炭素数の大きさとプラスチゾル粘度、粘度安定性、アクリル樹脂との相溶性などとの関係は、前記フタル酸エステル、燐酸エステルの場合と同様であった。

〔0006〕

〔発明が解決しようとする課題〕本発明の目的は、上記の点に鑑み、プラスチゾルの粘度安定性が優れ、成形加工が容易にでき、可塑剤とアクリル樹脂の相溶性が優れ、加熱溶融した後でも可塑剤のブリード等のないアクリル樹脂系プラスチゾル組成物を提供することにある。

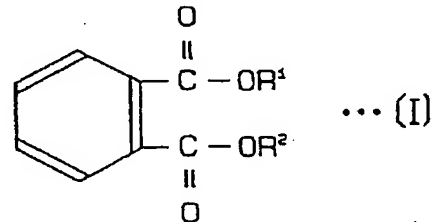
〔0007〕

〔課題を解決するための手段〕本発明で使用するアクリル樹脂は、メチル（メタ）アクリレートのホモポリマーまたはコポリマーである。上記メチル（メタ）アクリレートのコポリマーとしては、メチル（メタ）アクリレートと各種の（メタ）アクリレートとのコポリマーが挙げられる。また、メチルメタクリレートとメチルアクリレートとのコポリマーも含まれる。メチル（メタ）アクリレートのコポリマーの例としては、メチルメタクリレートとブチルメタクリレートのコポリマーが挙げられる。

〔0008〕本発明で使用するフタル酸エステルは、下記の一般式〔I〕で表されるものである。

〔0009〕

〔化2〕



〔0010〕式中、R¹ は炭素数1～6のアルキル基または－（R¹ O）。R¹（R² は炭素数2～4のアルキレン基、R¹ は炭素数1～4のアルキル基、nは1～4の整数）を表すが、R¹ がアルキル基の場合、アルキル基の炭素数が7以上になると、該フタル酸エステルとアクリル樹脂との相溶性が極めて悪く、樹脂100重量部に対して該フタル酸エステル30重量部程度が相溶限界

となり、30重量部程度配合した場合ゲル状の固形物になり、流動性がなく、プラスチックとして成形加工ができないので、アルキル基の炭素数は1~6に限定される。炭素数が1~6の場合、炭素数の大小により、相溶性、プラスチック粘度等に若干の差はあるが、プラスチックの調製がし易く、成形加工も容易である。好ましくは、アルキル基の炭素数は4または5である。

【0011】 $R^1$  が  $-(R^2 O)-$ 、 $R^2$  のアルキレングリコールモノアルキルエーテル残基の場合、 $R^1$  の炭素数、 $R^2$  の炭素数、 $n$  がそれぞれ5以上の時は、 $R^1$  のアルキル基の炭素数が7以上のときと同様に、アクリル系樹脂との相溶性に乏しくプラスチックを調製できなくなる。 $-(R^2 O)-$ 、 $R^2$  としては、 $R^2$  の炭素数が2、 $R^2$  の炭素数が4、 $n$  が1のものが好ましい。

【0012】 $R^1$  はシクロヘキシル基または炭素数1~3のアルキル置換シクロヘキシル基を示す。ここで、 $R^1$  のアルキル基を一定にして、 $R^2$  をシクロヘキシル基または炭素数1~3のアルキル置換シクロヘキシル基とした場合を比べると、炭素数1~3のアルキル置換シクロヘキシル基とした方が、得られるプラスチック組成物の初期粘度が低く、粘度経時変化が小さいので好ましい。また、アルキル置換シクロヘキシル基のアルキル基の炭素数が4以上になると、アクリル系樹脂との相溶性が低下するので、アルキル基の炭素数は1~3に限定される。

【0013】本発明で使用するフタル酸エステルとしては、例えば、フタル酸エチル-シクロヘキシル、フタル酸- $n$ -ブチル-シクロヘキシル、フタル酸- $n$ -ブチル-メチルシクロヘキシル、フタル酸プロピル-エチルシクロヘキシル、フタル酸- $n$ -ヘキシル-メチルシクロヘキシル、フタル酸-ブトキシエチル-シクロヘキシル、フタル酸-エトキシエチル-メチルシクロヘキシル等が挙げられる。

【0014】これらのフタル酸エステルは、通常、無水フタル酸と $R^1$ 、 $R^2$  のどちらか片方のアルコールから先にフタル酸-モノエステルを生成し、次いで残りのアルコールとエステル化反応触媒を投入する、通常のエステル化反応によって容易に合成できる。

【0015】本発明で使用するフタル酸エステルの製造に使用されるアルコールは、 $R^1$  のアルキル基を有するアルコールの例としては、メタノール、エタノール、 $n$ -ブタノール、 $n$ -ヘキサノールが挙げられ、 $R^1$  が  $-(R^2 O)-$ 、 $R^2$  のアルキレングリコールモノアルキルエーテル残基であるエステルを製造する際のアルキレングリコールモノアルキルエーテルの例としては、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられ

る。

【0016】 $R^1$  のシクロヘキシル基または炭素数1~3のアルキル置換シクロヘキシル基を有するアルコールの例としては、シクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、3-メチルシクロヘキサノール、4-メチルシクロヘキサノールまたはこれらの混合アルコール、プロピルシクロヘキサノール等が挙げられる。

【0017】本発明のアクリル樹脂系プラスチック組成物において、フタル酸エステルは、アクリル樹脂100重量部に対して、50~150重量部程度配合されるのが好ましく、特に好ましくは、70~100重量部である。

【0018】また、本発明のアクリル樹脂系プラスチック組成物には、必要に応じて、充填剤、顔料、接着剤、その他の添加剤および成形、加工上必要あれば、粘度調整剤としてアクリル樹脂を溶解しない有機溶剤、界面活性剤等を配合することができる。

【0019】本発明のアクリル樹脂系プラスチック組成物の調製は、上記のフタル酸エステルをアクリル樹脂に配合した後、撹拌機などの混合機を用いて均一に混合すればよい。

【0020】また、本発明で使用するフタル酸エステルはアクリル系樹脂以外のポリマー、例えばポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン等の可塑性、添加剤としても利用できる。

【0021】

【作用】メチル（メタ）アクリレートホモポリマーまたはコポリマーに、上記の特定のフタル酸混基エステルを配合することにより、プラスチックの粘度安定性が優れ、成形加工が容易にでき、可塑性とアクリル樹脂の相溶性が優れ、加熱溶融した後でも可塑性のブリード等のないアクリル樹脂系プラスチック組成物を得ることができる。

【0022】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

実施例1

ポリメチルメタクリレート樹脂100重量部に対して、フタル酸- $n$ -ブチル-メチルシクロヘキシル80重量部を添加し、室温で撹拌機で10分間混練した後、1000ml ビーカーに移し替え、減圧下で混入している空気を脱泡除去してアクリル樹脂系プラスチック組成物を調製した。

【0023】実施例2~7、比較例1~5

実施例1における、フタル酸エステルの種類およびその配合量を表1のように変えたこと以外は、実施例1と同様にしてアクリル樹脂系プラスチック組成物を調製した。

【0024】性能評価

実施例1~7および比較例1~5で調製されたアクリル樹脂系プラスチック組成物について、初期粘度測定、粘

度安定性試験、シート化試験および相溶性試験を行い、結果を表1に示した。試験方法は以下の通りである。まず、得られたプラスチック組成物の一部を200mlビーカーに移し、初期粘度測定および粘度安定試験に使用し、残りをシート化試験、相溶性試験に使用した。

#### ①粘度測定

(イ) 初期粘度：プラスチック組成物調製後、2時間、20℃恒温室に放置後、BH型粘度計で測定した。単位はポイズで表した。

(ロ) 粘度安定性試験：初期粘度を測定したプラスチック組成物を20℃恒温室に放置し、7日放置後の粘度を上記(イ)と同様にして測定し、初期粘度に対する7日放置後の粘度の粘度上昇倍率(AIと記す)を求めた。なお、AIの小さいプラスチックは、粘度安定性が優れていることを示す。

#### ②シート化試験

プラスチック組成物をガラス板上に0.5mmの厚さに流延し、130℃×20分の条件で溶融ゲル化してシートを生成させ、次いで冷却後、得られたシートをガラス\*

\*板よりとりはずし、その強伸度を測定した。別に、上記試験の溶融ゲル化の条件を150℃×20分に変え、同様にして試験した。

#### (評価基準)

○：十分な強度と、伸びを有するシートが得られた。

△：シートは得られたが、強度、伸び共に不充分であった。

×：シートが得られなかった。

#### ③ 相溶性

②で作成したシートの一部を20℃、65%RHの恒温、恒湿室に放置し、15日後に、シート表面へのエステルのブリードの程度を官能判定によって評価した。

#### (評価基準)

○：ブリードしていなかった。

△：かすかにブリードしていた。

×：激しくブリードしていた。

【0025】

【表1】

		樹 脂	フタル酸エステル		粘 度 測 定		シ ー ト 化 試 験		相溶性 試 験
		重量部	種 類	重量部	初 期	AI	1 3 0℃	1 5 0℃	
実 施 例	1	100	BMCHP	80	800	1.35	○	○	○
	2	100	BMCHP	100	120	1.40	○	○	△
	3	100	BCHP	80	600	1.50	○	○	○
	4	100	EBCHP	80	350	2.05	○	○	○
	5	100	EEMCHP	60	1000	1.30	○	○	○
	6	100	HMCHP	100	400	1.15	△	○	△
	7	100	BMCHP PECHP	40 40	300	1.83	○	○	○
比 較 例	1	100	DBP	80	250	10.0以上	○	○	△
	2	100	DOP	80	400	2.55	×	×	×
	3	100	NMCHP	90	380	1.10	×	×	×
	4	100	OCHP	100	250	1.05	×	△	×
	5	100	DMCHP	100	1300	1.35	×	△	×

【0026】なお、表1における略語の意味は次の通りである。

BMCHP：フタル酸-n-ブチル-メチルシクロヘキシル

BCHP：フタル酸-n-ブチル-シクロヘキシル

EBCHP：フタル酸-ブトキシエチル-シクロヘキシル

EEMCHP：フタル酸-エトキシエチル-メチルシクロヘキシル

HMCHP：フタル酸-n-ヘキシル-メチルシクロヘキシル

PECHP：フタル酸プロピル-エチルシクロヘキシル

DBP：フタル酸-ジ-n-ブチル

40 DOP：フタル酸-ジ-2-エチルヘキシル

NMCHP：フタル酸イソノニル-メチルシクロヘキシル

OCHP：フタル酸-2-エチルヘキシル-シクロヘキシル

DMCHP：フタル酸-ジ-メチルシクロヘキシル

【0027】

【発明の効果】本発明のアクリル樹脂系プラスチック組成物の構成は前記した通りであり、メチル(メタ)アクリレートホモポリマーまたはコポリマーに前記の特定

チゾルの粘度安定性が優れ、成形加工が容易にでき、可塑剤とアクリル樹脂の相溶性が優れ、加熱溶融した後でも可塑剤のブリード等のないアクリル樹脂系プラスチック組成物が得られ、該プラスチック組成物を使用すると、塩化ビニル樹脂製プラスチックと同様に成形加工、

製品化することが可能となる。また、アクリル樹脂系プラスチックの焼き付け温度は、塩化ビニル樹脂プラスチックより、低いので、エネルギーコストの低減につながる。また、塩化ビニル樹脂を使用しないので、近年、問題となってきた環境問題にも適応するものである。